

MOLD FOR FLUORORUBBER MOLDED ARTICLE AND PRODUCTION OF FLUORORUBBER MOLDED ARTICLE

Publication number: JP2000313034

Publication date: 2000-11-14

Inventor: OSAWA YASUHISA

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- international: *B29C33/38; B29C45/26; B29C45/27; B29C45/37; C08K7/18; C08L83/05; C08L83/07; B29C45/00; B29K19/00; B29C33/38; B29C45/26; B29C45/27; B29C45/37; C08K7/00; C08L83/00; B29C45/00; (IPC1-7): B29C45/26; B29C33/38; B29C45/37; C08K7/18; C08L83/05; C08L83/07; B29K19/00*

- european: B29C45/27B3; B29C45/37

Application number: JP19990122400 19990428

Priority number(s): JP19990122400 19990428

Also published as:



EP1048432 (A)

US6468463 (B)

Report a data error he

Abstract of JP2000313034

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mold for a fluororubber molded article preventing the abrasion of a gate caused by an inorg. filler to the utmost and especially effective for LIMS molding and a method for producing the fluororubber molded article by using the mold. **SOLUTION:** A mold for a fluororubber molded article has a cavity in which a crosslinkable liquid fluororubber compsn. containing an inorg. filler is injected through a gate, and is connected to an injection molding machine through a runner and a sprue communicating with the gate. At least the surface of the gate is treated with diamond-like carbon, and the area of the portion opened to the cavity of the gate is 0.075 mm² or more. By reducing the abrasion of the gate of the mold, the durability of the mold is increased and, in addition, by enhancing mold releasability, the quality of an article is enhanced and, since mold replacing frequency is reduced, cost reduction becomes possible and industrial value is large.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313034

(P2000-313034A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
B 2 9 C 45/26		B 2 9 C 45/26	4 F 2 0 2
33/38		33/38	4 J 0 0 2
45/37		45/37	
C 0 8 K 7/18		C 0 8 K 7/18	
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-122400

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000002060

、信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 大澤 康久

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料

技術研究所内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素ゴム成型品用金型及びフッ素ゴム成型品の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 ゲートを通して無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物が射出されるキャビティを有し、上記ゲートに連通するランナー及びスプルーを介して射出成形機に連結されるフッ素ゴム成型品用金型であって、少なくとも上記ゲートがダイヤモンドライクカーボンにより表面処理されていると共に、上記ゲートのキャビティに開口する部分の面積が0.075 mm²以上であることを特徴とするフッ素ゴム成型品用金型。

【効果】 本発明によれば、金型ゲートの磨耗が少なくなることにより金型耐久性が増し、加えて金型離型性も向上することで、製品の品質が向上し、金型交換頻度が減少することからコストダウンが可能となり、工業的な価値は大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲートを通して無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物が射出されるキャビティを有し、上記ゲートに連通するランナー及びスプルーを介して射出成形機に連結されるフッ素ゴム成型品用金型であって、少なくとも上記ゲートがダイヤモンドライクカーボンにより表面処理されていると共に、上記ゲートのキャビティに開口する部分の面積が 0.075 mm^2 以上 *

(A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン構造又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物 100重量部

(B) ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤及び架橋触媒

前記(A)成分を架橋させるに十分量

(C) $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒子径を有する補強性無機質フィラー

1~300重量部

を有するものである請求項3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無機質フィラーを含有する架橋性液状フッ素ゴム組成物を成形するために用いるフッ素ゴム成型品用金型及びこの金型を用いたフッ素ゴム成型品の製造方法に関し、特にLIMS成形において有効なフッ素ゴム成型品用金型及びこの金型を用いたLIMS成形によるフッ素ゴム成型品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来のフッ化ビニリデン系フッ素ゴムは、耐熱性、耐薬品性、機械的強度などに優れたエラストマーであるため、自動車及び機械産業を中心に広い分野で工業的に使用されている。

【0003】しかしながら、その耐薬品性は不十分であり、ケトン系、低級アルコール系、カルボニル系、有機酸系などの極性溶剤には容易に膨潤してしまい、アミンを含む薬品には劣化してゴム強度や伸びが極端に低下してしまうという欠点を有している。また、低温特性においても -20°C 以下ではゴム弾性を失ってしまい、シール材として使用できなくなってしまうため、寒冷地での使用には限界があるのが一般的である。

【0004】そこで、それらの欠点を改善するために、パーフルオロ化合物と含フッ素オルガノ水素ポリシロキサンとを主成分とする含フッ素硬化性組成物が提案されている。

【0005】これら組成物は、パーフルオロ化合物が低重合度の液体であることから液状の組成物となるため、FIPG工法やLIMS成形などには適している。

【0006】また、この組成物は、耐油性、耐薬品性、低温特性、耐熱性などに優れることから、自動車や航空機のシール材に使用されることが多く、強度や圧縮永久歪の向上及び耐油性、耐薬品性の更なる向上が要求され

*であることを特徴とするフッ素ゴム成型品用金型。

【請求項2】 上記ゲートの深さが $0.01\sim0.2\text{ m}$ である請求項1記載の金型。

【請求項3】 請求項1又は2記載の金型キャビティ内に無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物をゲートを通して射出し、成形することを特徴とするフッ素ゴム成型品の製造方法。

【請求項4】 架橋性液状フッ素ゴム組成物が、

るので、補強性フィラーの選定が重要である。

【0007】ここで、これらの要求を満足させるためには、フィラーの粒子径や表面積の特徴を生かして数種類のフィラーをブレンドするのが一般的である。

【0008】しかし、フィラーの中には、高速に流動させた場合に組成物中に含有するフィラーが金型面に衝突し、研磨性を示すものがあり、製品形状によっては金型、特にゲート部分を磨耗させてしまう。

【0009】Oリングに代表されるシール材は、気密性を高めるために精密な成形加工が必要である。バリやゲート跡なども極端に制限されることが多いので、ゲートやくい切りなどの材料流動部は薄く仕上がる金型構造にする必要があり、この薄い部分を組成物が通過する際に、上記理由でフィラーの種類によっては金型を磨耗させることがある。

【0010】この場合、金型を磨耗させるフィラーとしては、平均粒子径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものであり、それ以下では比較的磨耗は少ない。

【0011】特に、LIMS成形は大量生産に適しており、成形サイクルの短縮や自動化などには有利であるが、使用する金型は構造が複雑になり、従来のゴム用2枚金型に比べて高価であることから、金型の磨耗は重大であり、コスト及び品質の安定を考慮した場合、金型の構造及び表面処理は最も重要な項目であるが、液状フッ素ゴム組成物のLIMS成形の場合は最適な金型構造及び表面処理が確立されていないことから、安定した製品を得るのが難しいという問題がある。

【0012】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、無機質フィラーによるゲートの磨耗が可及的に防止され、特にLIMS成形に有効なフッ素ゴム成型品用金型及びこの金型を用いたフッ素ゴム成型品の製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結

果、無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物を成形するための金型として、少なくとも金型ゲート部分をダイヤモンドカーボンにより表面処理すると共に、このゲートのキャビティ側開口断面積（キャビティに開口する部分の面積）を 0.075 mm^2 以上にするにより、無機質フィラーによるゲートの磨耗が可及的に防止され、金型耐久性が向上すると共に、金型離型性も向上し、フッ素ゴム成型品の品質が安定し、コストダウンが可能になること、またこの場合、ゲートの厚さ（深さ）を 0.2 mm 以下とすることで、バリを少な

くし得ることを知見し、本発明をなすに至った。
【0014】即ち、本発明は、ゲートを通して無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物が射出されるキャビティを有し、上記ゲートに連通するランナー及びスプルーを介して射出成形機に連結されるフッ素ゴム成*

(A) 分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン構造又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有するパーフルオロ化合物 100重量部

(B) ヒドロシリル基を分子中に有する付加反応可能な架橋剤及び架橋触媒
前記(A)成分を架橋させるに十分量

(C) $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均粒子径を有する補強性無機質フィラー

1～300重量部

を含有するものが好ましい。

【0017】ここで、上記液状フッ素ゴム組成物の第1成分〔(A)成分〕は、分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中に2価パーフルオロアルキレン構造又は2価パーフルオロポリエーテル構造を有し、 25°C における粘度が $25\sim 1,000,000\text{ c}$

* 型品用金型であって、少なくとも上記ゲートがダイヤモンドカーボンにより表面処理されていると共に、上記ゲートのキャビティに開口する部分の面積が 0.075 mm^2 以上であることを特徴とするフッ素ゴム成型品用金型、及びこの金型キャビティ内に無機質フィラーを含む架橋性液状フッ素ゴム組成物をゲートを介して射出し、成形することを特徴とするフッ素ゴム成型品の製造方法を提供する。

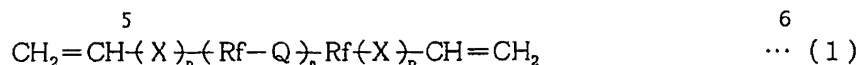
【0015】以下、本発明につき更に詳しく説明する。
本発明に係るフッ素ゴム成型品用金型及びこの金型を用いたフッ素ゴム成型品の製造方法において、成形材料としては、無機質フィラーを含有する架橋性液状フッ素ゴム組成物を使用する。

【0016】この液状フッ素ゴム組成物としては、

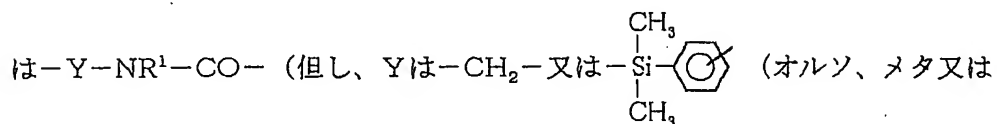
Stである直鎖状パーフルオロ化合物が好ましく、このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0018】

〔化1〕



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{Y}-\text{NR}^1-\text{SO}_2-$ 又



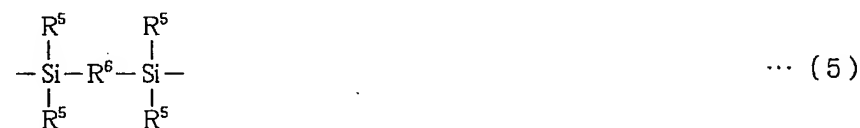
パラ位) であり、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である)

を示し、 Rf は2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテ

ル基を示し、 p は独立に0又は1である。 Q は下記一般式(2)、(3)又は(4)



[式中、 X 、 p 、 R^1 は上記と同様の意味を示し、 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基或いは下記一般式(5)又は(6)

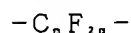


(R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基)

で示される基である。]

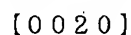
で示される基を意味し、 a は0以上の整数である。]

[0019] ところで、 Rf は、2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基であり、特に2価パーフルオロアルキレン基としては

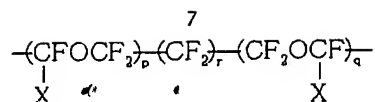


(但し、 $m=1\sim 10$ 、好ましくは2~6である。)で

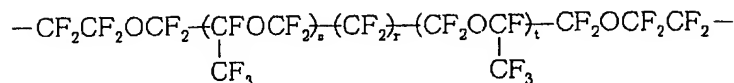
示されるものが好ましく、2価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。



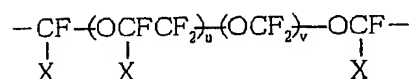
[化2]



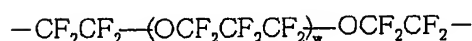
(XはF又はCF₃基、p、q、rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r、s、tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)

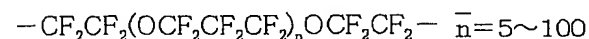
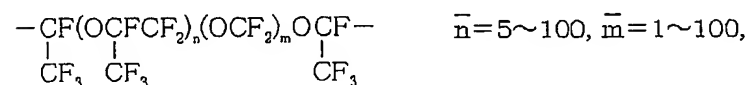
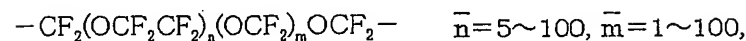
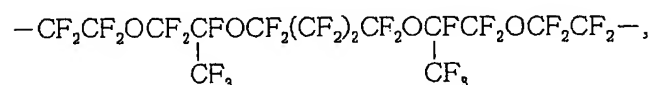
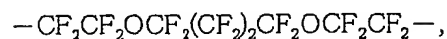
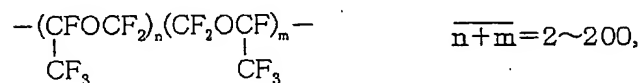
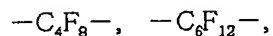


(XはF又はCF₃基、u、vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)



(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

R fとして具体的には、下記のもの为例示される。



[0021] 次に、Qは下記一般式(2)、(3)又は(4)で示される基である。

[0022]
[化3]



【0023】ここで、 R^1 は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、置換又は非置換の1価炭化水素基としては炭素数1～12のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基或いはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブromoエチル基、クロロプロピル基、トリフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

*【0024】 R^3 は置換又は非置換の2価炭化水素基であり、これは炭素数1～10、特に2～6のものが好適である。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、或いはこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換した基等を挙げることができる。なお、式(4)において、2個の R^3 は互いに同一でも異なってもよい。

【0025】 R^4 は結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基、或いは、下記一般式(5)又は(6)で示される基である。

【0026】

【化4】



(式中、 R^5 は置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は炭素原子、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む基である。)

【0027】ここで、 R^4 の式(5)、(6)で示される基において、 R^5 の1価炭化水素基としては、 R^1 で説明した置換又は非置換の1価炭化水素基と同様のものが挙げられる。また、 R^6 の例として、置換又は非置換の2価炭化水素基が挙げられるが、これは炭素数1～20、特に1～10の2価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基等のアリーレン基、これらの基

の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、或いはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基の組合せなどが例示される。

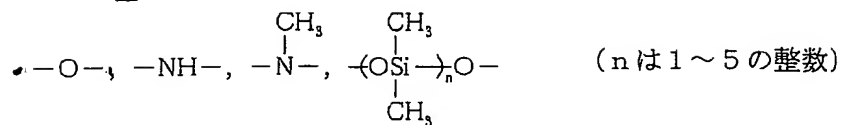
【0028】また、 R^6 の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む2価の基が挙げられる。

【0029】この場合、酸素原子は ---O--- 、硫黄原子は ---S--- 、窒素原子は ---NR--- (R は水素原子又は炭素数1～8、特に1～6のアルキル基又はアリール基である)などとして介在させることができ、また、ケイ素原子はオルガノシロキサンを含有する基或いはオルガノシリレン基として介在させることもでき、具体的には下記の基を例示することができる。

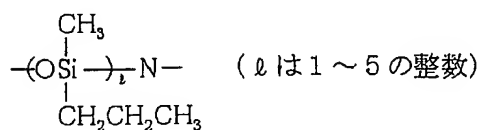
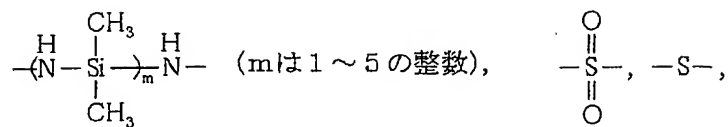
【0030】

【化5】

11



12

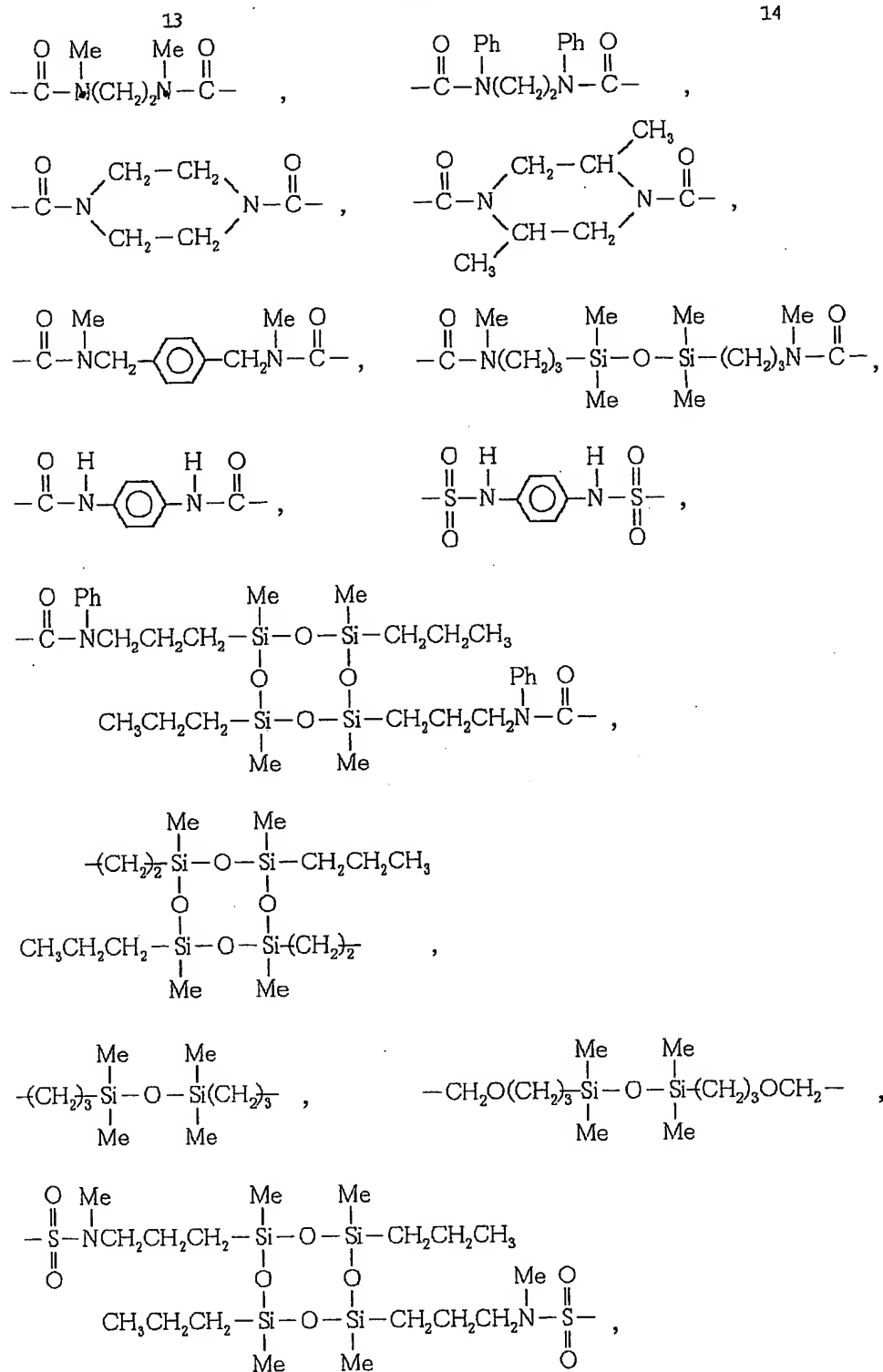


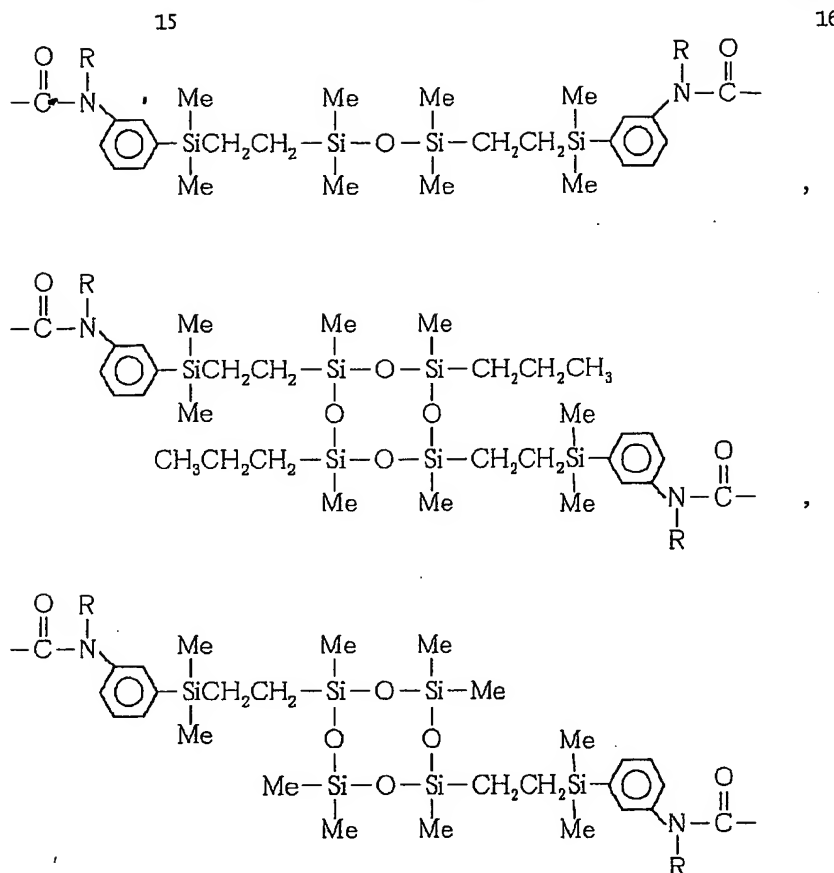
【0031】一方、R'の結合途中に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子及び硫黄原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の2価炭化水素基としては、上記R'で説明した置換又は非置換の2価炭化水素基及びこれに上記酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、硫黄原子介在基を介在させたものが示される。

【0032】上記式(2)、(3)、(4)により示される式(1)中のQとしては、具体的に下記の基が例示される。なお、以下の一般式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0033】

【化6】





(Rは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0035】なお、上記式(1)において、aは0以上の整数であり、従って、式(1)のパーフルオロ化合物は1分子中に2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を1個以上含むものであるが、aは好ましくは0~10、特に0~6の整数である。

【0036】次に、式(1)において、Xは下記に挙げるものである。

【0037】

【化8】

—CH₂—, —CH₂O—, —CH₂OCH₂—, —Y—NR¹—SO₂—又は—Y—NR¹—CO—

(但し、Yは—CH₂—又は—Si(CH₃)₂—(オルソ、メタ又はパラ位)であり、R¹は

水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。なお、R¹は上記した通りであるが、好ましくはメチル基、フェニル基又はアリル基である。)

【0038】また、式(1)において、pは0又は1であり、式(1)のパーフルオロ化合物は両末端にビニル基、アリル基等を有するものである。

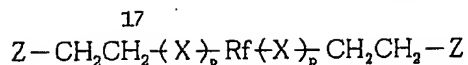
【0039】上記(A)成分の式(1)で示される直鎖状パーフルオロ化合物は、25℃での粘度が25~1,000,000cStの範囲にあることが必要で、特に100~60,000cStであることが好ましい。粘度がこの範囲外であるときは満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下

する等の不都合を生じるおそれがある。

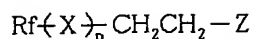
【0040】次に、(B)成分の架橋剤としては、有機化合物中ヒドロシル基を含有するものや、有機ケイ素化合物中にヒドロシル基を含有するものでもよいが、分散性や耐熱性を考慮すると、以下に示す式(7)又は式(8)の化合物が望ましい。

【0041】

【化9】

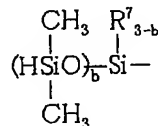


18
... (7)



... (8)

[式中、X、p、Rfは式(1)のそれと同様の意味を示す。Zは下記一般式(9)]



... (9)

(但し、R'は置換又は非置換の1価炭化水素基、bは式(7)の化合物の場合は1、2又は3、式(8)の化合物の場合は2又は3である。)で示される基を示す。]

ここで、Xは独立に $-CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-Y-NR^1-SO_2-$

又は $-Y-NR^1-CO-$ (但し、Yは $-CH_2-$ 又は $-\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Si- \\ | \\ CH_3 \end{array}$ (オルソ、メタ又は

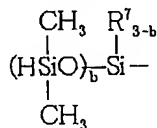
パラ位)であり、R¹は水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基)を示し、Rfは2価パーフルオロアルキレン基又は2価パーフルオロポリエーテル基を示し、pは独立に0又は1である。

【0042】Rf、X及びpの具体例については上述した通りであるが、式(7)、(8)におけるRf、X及びpと式(1)におけるRf、X及びpとは互いに同一であっても異なってもよい。

30* 【0043】また、Zは下記一般式(9)で示される基である。

【0044】

* 【化10】



... (9)

【0045】上記式中、R'の置換又は非置換の1価炭化水素基としては、炭素数1~8のものが好ましく、これらの基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基或いはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したクロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、

トリフルオロプロピル基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

【0046】なお、上記(B)成分の架橋剤は、25℃における粘度が10~5,000cStであることが好ましい。

【0047】また、もう一方の(B)成分の架橋触媒は、上記(A)成分と架橋剤との付加反応(ヒドロシリル化反応)触媒であり、白金族金属化合物が通常使用される。

【0048】ここで、白金族金属化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手し

やすい白金化合物がよく用いられる。

【0049】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族金属化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{C}$

【0050】これらの触媒の使用量は、特に制限されるものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、液状フッ素ゴム組成物全量に対して0.1～1,000ppm（白金族金属換算）、より好ましくは0.1～500ppm（同上）程度の範囲とするのがよい。

【0051】（C）成分の補強性無機質フィラーは、平均粒子径が0.1～20 μm の範囲のものがよく、0.1 μm 未満では液状フッ素ゴム組成物の流動性を損なうことがあり、20 μm を超えると補強性が低下してしまう。更に好ましくは0.5～10 μm の範囲が、流動性、補強性、硬度調整、圧縮永久歪の改善の目的で好ましく使用でき、フィラーとして具体的には、珪藻土、結晶性シリカ、クレー、アルミナ、各種金属酸化物粉末などが挙げられる。

【0052】更に、これらのフィラーに加えて、粒子径の小さなフィラーを併用することで、強度の向上を計ることもできる。

【0053】本発明の液状フッ素ゴム組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。これら添加剤として具体的には、液状フッ素ゴム組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位（式中、Rは水素原子又は置換又は非置換の1価炭化水素基である。）を含むポリシロキサン（特公昭48-10947号公報参照）及びアセチレン化合物（米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照）、更に、重金属のイオン性化合物（米国特許第3532649号参照）等を例示することができる。

【0054】本発明の液状フッ素ゴム組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨脹率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性或いは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加してもよい。この場合、添加剤としては、例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができる。更に必要に応じて適当な

顔料、染料或いは酸化防止剤を添加することも可能である。

【0055】本発明の金型は、スチール等の公知の金属材料から形成されるもので、上記の架橋性液状フッ素ゴム組成物が射出される金型であり、その構成としては、該組成物がゲートを通して射出されるキャビティを有し、上記ゲートに連通するランナー及びスプルーを介して射出成形機に連結される射出成形、特にLIMS成形によって公知のものを使用することができるが、本発明においては、このような金型において、少なくともゲート表面、場合によってはゲート表面とこれに連通するキャビティ表面がダイヤモンドライクカーボンで表面処理されたものを使用するものである。

【0056】即ち、上記した無機質フィラーを含む液状フッ素ゴム組成物の成形に用いる金型には、磨耗性の向上、腐食防止、離型性の向上などの目的で表面処理を行うことが一般的である。通常金型表面処理であるニッケルメッキ、クロムメッキなどは、ゲート厚（ゲート深さ）が狭くなった場合、比較的大きなフィラー粒子を含有する組成物の通過により、ゲートが磨耗されてしまうので好ましくなく、また、耐磨耗性表面処理として使用されるチタン系表面処理剤においても、磨耗程度は多少改善されるものの、量産に耐えられるほどの耐久性を有するものでないことから同様に好ましいものとはならない。

【0057】本発明者は、種々の金型表面処理を検討した結果、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）以外では適用不可能であることを見出し、金型表面処理をDLCに限定したものである。

【0058】このDLCは、高真空中のアーク放電プラズマで炭化水素ガスを分解し、プラズマ中のイオンや励起分子を電気的に加速し、エネルギーをもって金型に衝突させることにより形成するものであり、その膜は緻密なアモルファス構造となり、表面は非常に滑らかで結晶粒界が生じないために、低摩擦係数、耐磨耗性、離型性などに優れた特性を示すものである。

【0059】更に、このDLC処理により、耐金型磨耗特性に加えて、金型離型性も格別に優れていることから、①金型から製品を取り出す際の切れによる不良低減効果、②成型品の金型からの取り出し作業が非常に容易なので成形サイクルの短縮が可能、③離型剤を使用することなく製品取り出しが可能のため、離型剤による金型汚れがなく、金型洗浄が不要であるなどのメリットがある。

【0060】ここで、上記DLC処理は、公知の方法によって行うことができる。また、DLC膜の厚さは適宜選定されるが、0.01～5 μm 、特に0.1～2 μm とすることが好ましい。

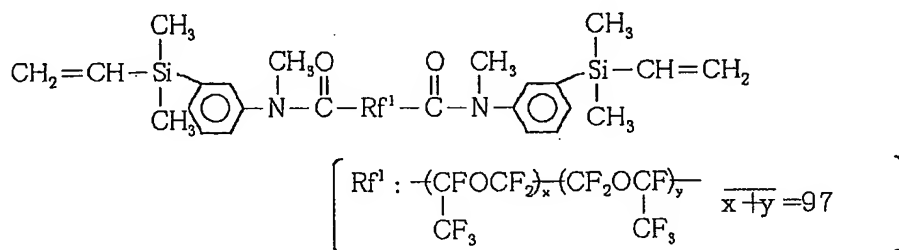
【0061】また、本発明の金型は、ゲートのキャビティに開口する部分の面積（以下、単にゲート断面積とい

う)が0.075mm²以上、好ましくは0.1mm²以上、更に好ましくは0.2mm²以上であり、好ましくは10mm²以下、更に好ましくは1mm²以下であるものである。ゲート断面積が0.075mm²より狭い場合は、DLC処理を行っていても、なお液状フッ素ゴム組成物がゲートを通過する際に、フィラーが研磨剤の如く作用してゲート部を磨耗させてしまうので、従来のクロムメッキなどと比べれば優れたものの、量産を考慮した場合の耐久性に不安の残る金型になってしまう。

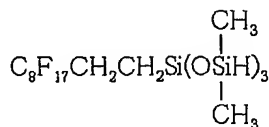
【0062】この場合、本発明の金型は、ゲート厚(ゲート深さ)が0.01~0.2mmであることが好ましく、従って、ゲート厚をこの範囲とし、ゲート幅を選定することによって、上記ゲート断面積とすることが推奨される。即ち、ゲート断面積が大きくなるに従いバリの除去が困難になり、バリ取り作業において製品がバリ部で引きちぎられてしまい、不良が多発することがある。上記液状フッ素ゴム組成物は、その特性上、Oリングなどのシール材として使用されることが多いため、微小のバリの付着がシール性を低下させるおそれがあるので、品質規格により制限されるのが一般的である。かかる点から、ゲート厚を0.01~0.2mmにするのがよく、0.01mm未満では材料の通過が困難になり、0.2mmを超えると前述したようにバリ取りが困難になる。更に好ましくは0.05~0.1mmにすることが望ましい。かかる金型は、特に航空機用Oリングなどはバリ厚が0.13mm以下の規格にすることが多いために、このような用途に最適な金型構造である。 *

ポリマー (パーフルオロ化合物)

粘度4,400cSt, 平均分子量16,500, ビニル基量0.013モル/100g



付加反応架橋剤



フィラー1: R972, 日本アエロジル社製商品名, 平均粒子径7nm, ケイ素系表面処理剤で処理されたヒュームドシリカ

フィラー2: ラジオライトSPF, 昭和化学社製商品名, 平均粒子径1.1μm, 珪藻土粉末

フィラー3: ラジオライトF, 昭和化学社製商品名, 平

*【0063】上記金型を用いた液状フッ素ゴム組成物の成形条件としては、射出速度は0.01~1,000cc/秒が適当であり、これ以下の速度では生産効率が著しく劣り、これ以上では成型品にエアが巻き込んだりスコーチが発生するなどの問題が生じてしまう。更に好ましくは0.1~500cc/秒である。

【0064】また、硬化温度は80~200℃で架橋可能な時間、通常1~600秒間架橋させればよく、硬化温度が低いと、架橋時間が長くなってしまい生産効率が低下するし、硬化温度が高いと、金型内を流れる間に架橋が進行して材料の流動性がなくなり、成形不可能になってしまう。更に好ましくは100~180℃の温度設定が最適である。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、金型ゲートの磨耗が少なくなることにより金型耐久性が増し、加えて金型離型性も向上することで、製品の品質が向上し、金型交換頻度が減少することからコストダウンが可能となり、工業的な価値は大きい。

【0066】

【実施例】以下、実験例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で用いた材料は下記の通りである。

【0067】

【化11】

均粒子径7μm, 珪藻土粉末

触媒: PL50T, 信越化学工業社製商品名

反応制御剤: エチニルシクロヘキサノール, 50%トルエン溶液

【0068】また、配合処方を表1に示す。

【0069】

【表1】

成分 (重量部)	平均粒子径	配合1	配合2	配合3
ポリマー	—	100	100	100
フィラー1	7nm	20	0	0
フィラー2	1.1 μ m	0	25	0
フィラー3	7 μ m	0	0	25
架橋剤	—	3.3	3.3	3.3
触媒	—	0.2	0.2	0.2
反応制御剤	—	0.4	0.4	0.4

【0070】〔実験例〕LIMS成形機(HM-7, LIMS仕様, 日精樹脂社製商品名)を用い、ゲート形状が幅1mm, 厚さ(深さ)0.05mm, 長さ0.1mmであり、ゲート及びキャビティ面がクロムメッキ処理されたスチール製金型を用い、上記配合1～3の液状ゴム組成物を1cc/秒の速度で射出し、金型温度140℃の条件でゲートの磨耗状態(ゲート厚変動)を評価した。結果を表2及び図1に示す。

【0071】なお、図1において、ゲート厚(ゲート深さ)の測定は、ミラブルタイプのフッ素ゴム組成物(SIFEL5700, 信越化学工業社製商品名)2gをLIMS成形機に取り付けた金型でプレス成形し、140℃, 20分間架橋させて得られた成型品のゲート部断面を顕微鏡測長機により測定した。

【0072】

【表2】

	フィラー平均粒子径	金型磨耗性
配合1	7nm	なし
配合2	1.1 μ m	磨耗性がある
配合3	7 μ m	激しく磨耗する

【0073】図1及び表2の結果より、フィラーの粒子径が大きいほど磨耗は早いことがわかる。この場合、粒子径1.1 μ mのフィラー粒子でも磨耗していることから、平均粒子径が0.1 μ mでも長期的にみれば磨耗すると考えられる。

【0074】〔実施例1, 比較例1～4〕実験例と同様の金型において、ゲート及びキャビティ面がそれぞれ表3に示すメッキ処理されたものを用い、実験例と同様の方法により、配合3の組成物を射出させた場合のゲートの磨耗状態(ゲート厚変動)を評価した。なお、メッキ

膜厚は、いずれも1 μ mであった。結果を表3及び図2に示す。

【0075】

【表3】

メッキ種類	金型磨耗耐久性	
Niメッキ	なし	比較例1
Crメッキ	なし	比較例2
TiAlN	なし	比較例3
TiCN	なし	比較例4
DLC	多少の磨耗はあるが、問題なし	実施例1

【0076】上記結果より、DLC以外の表面処理剤では、耐久性が極端に低下することがわかる。

【0077】ここで、材料供給後のゲート厚からみて、航空機用に使用されるリングのバリ厚の許容範囲は通常0.13mm以下が一般的なので、以上の結果より、金型表面処理はDLC以外では効果がなく、磨耗してしまうことがわかる。

【0078】〔実施例2〕図3に示したように、射出装置1のスクリーから金型10に配合3のゴム組成物を1cc/秒の射出速度で12kgを射出した場合におけるゲートの磨耗状態(ゲート厚の変動)を評価した。この場合、金型温度は140℃である。なお、図3において、20は未硬化材料受け皿である。

【0079】ここで使用した金型を図4, 5に示す。なお、図中aはランナーを示す。なお、金型のゲート面及びキャビティ面はいずれもDLC処理を施した(DLC膜の厚さ1 μ m)。結果を表4に示す。

【0080】

【表4】

25

26

ゲート		①	②	③	④	⑤	⑥
設計値: mm	幅	7.5	1.5	4.5	1.5	1.5	1.5
	長さ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
	ゲート深さ	0.05	0.2	0.05	0.1	0.05	0.05
	断面積 (mm ²)	0.375	0.3	0.25	0.15	0.075	0.075
測定値: μm	初期ゲート厚	80	230	80	120	80	80
	材料供給後ゲート厚	150	270	170	220	200	260
	磨耗量	70	40	90	100	120	180

磨耗量: 材料を12kg射出したときのゲート厚と初期ゲート厚との差

【0081】表4の結果より、断面積と磨耗量との相関があり、断面積が広いほど磨耗が少なくなることがわかる。また、ゲート形状は、断面積が広くなるほど磨耗は少なくなることがわかり、0.075 mm²以下では磨耗が激しくなることが容易に推察できる。

【0082】なお、実施例1及び2で得られた試験用ゲート成型品のゲート部をバリ取りを行う要領で引きちぎったところ、ゲート厚が0.2 mm以下では容易にゲート部で切断することができたが、0.3 mmを超えると引きちぎった際にゲート部以外も切断されてしまった。これは、ゲート厚が0.2 mm以下であれば、バリ取り作業でもくい切りと同様に作用して、製品を傷つけることはないが、これ以上の厚さでは、バリを取る際に製品部も同時に引きちぎられて不良品になってしまうことを意味している。

【0083】従って、ゲート設計にあたっては、断面積以外にもゲート厚も重要であり、その厚さの上限は0.2 mm以下であることが好ましいことが確認された。

【0084】〔実施例3〕実施例1及び2の結果を踏まえて、上記表4の⑥の金型を用い、配合3の組成物を用いて実際に航空機用のリングAS3209-214を*

*成形したところ、リングの金型離型性が容易であることから、製品を簡単に取り出すことができた。

【0085】また、製品のバリを上げたところ、ゲート部も容易に仕上げることができ、得られた製品のバリはほとんど観察されなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】無機質フィラーの平均粒子径の相違による金型磨耗の影響を示す、材料供給量対ゲート厚変動のグラフである。

【図2】金型ゲート部に対する各種表面処理方法による金型磨耗の影響を示す、材料供給量対ゲート厚変動のグラフである。

【図3】実施例で用いた成形装置の概略図である。

【図4】同例の金型のゲート及びランナー部を示し、(A)は側面図、(B)は正面図である。

【図5】図4のX部の拡大図で、(A)は側面図、(B)は正面図である。

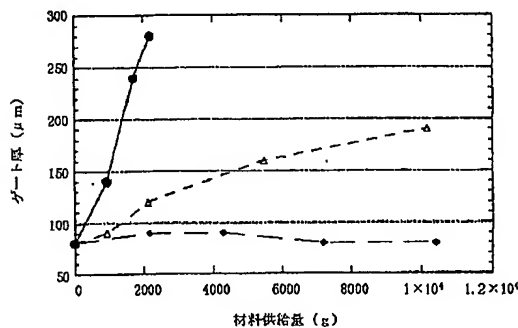
【符号の説明】

1 射出装置

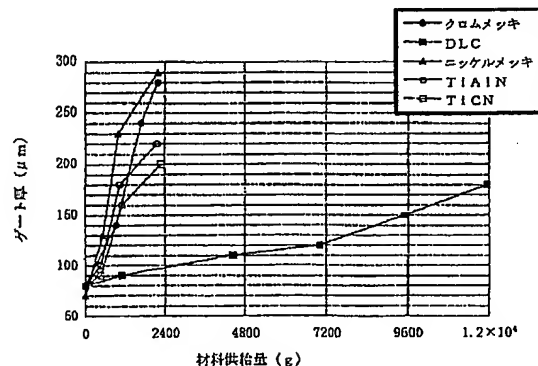
10 金型

a ランナー

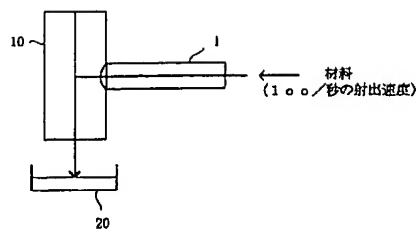
【図1】



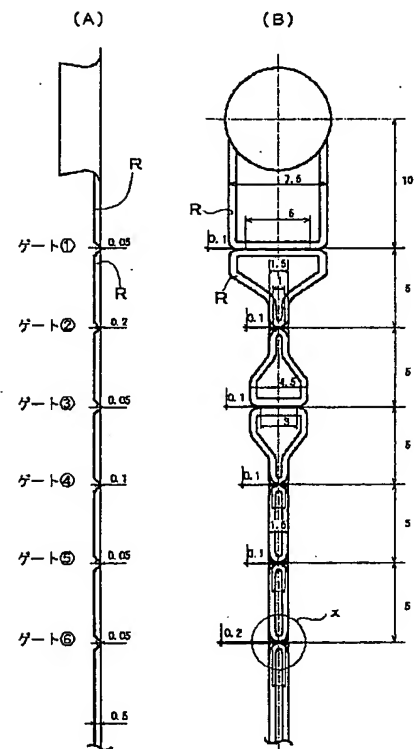
【図2】



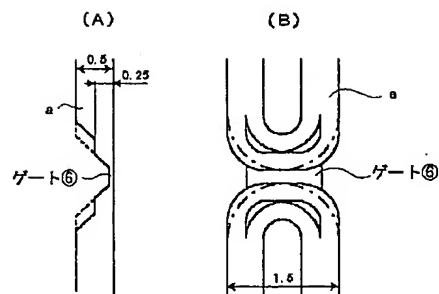
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C 0 8 L 83/07

// B 2 9 K 19:00

識別記号

F I

C 0 8 L 83/07

テーマワード (参考)

F ターム (参考) 4F202 AA16A AA45 AB16 AH13

AJ09 AJ11 AJ14 CA11 CB01

CD22 CK06 CK41

4J002 CH051 CP081 CP181 DE046

DE146 DJ006 DJ016 DJ036

FD01 FD016